

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
CRT-IP
Postfach 13 01 64
40551 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 26 mars 2002 (26.03.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference C 2066 PCT	
International application No. PCT/EP00/08922	International filing date (day/month/year) 13 septembre 2000 (13.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH
Henkelstr. 67
40589 Düsseldorf
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
Henkelstr. 67
40589 Düsseldorf
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

Please also note the change in applicant's name in the mailing address as indicated in the addressee Box on top of this notification.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

François BAECHLER

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts C 2066 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08922	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 22/09/1999
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08922

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D1/825 C11D1/83 //C11D1/72,C11D1:74

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 474 915 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 18. März 1992 (1992-03-18) Tabelle 2A	1-15, 19, 20
A	WO 97 24422 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Beispiel 2	1-15, 19, 20
A	EP 0 309 931 A (HENKEL KGAA) 5. April 1989 (1989-04-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3	1-19
A	WO 96 29389 A (HENKEL KGAA) 26. September 1996 (1996-09-26) Tabelle 1	1, 11, 15, 16, 18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0474915 A	18-03-1992	DE 4029035 A AT 124084 T CA 2051189 A DE 59009299 D DK 474915 T ES 2076285 T GR 3017036 T GR 3027759 T JP 4234499 A NO 178232 B US 5370816 A	19-03-1992 15-07-1995 14-03-1992 27-07-1995 20-11-1995 01-11-1995 30-11-1995 30-11-1998 24-08-1992 06-11-1995 06-12-1994
WO 9724422 A	10-07-1997	DE 19548843 A EP 0873388 A	03-07-1997 28-10-1998
EP 0309931 A	05-04-1989	DE 3732947 A AT 97011 T DE 3885563 D ES 2059462 T US 5002695 A	13-04-1989 15-11-1993 16-12-1993 16-11-1994 26-03-1991
WO 9629389 A	26-09-1996	DE 19509752 A AT 183230 T DE 59602716 D EP 0815196 A ES 2136391 T DE 59505132 D EP 0799302 A HU 77061 A, B SK 79897 A	19-09-1996 15-08-1999 16-09-1999 07-01-1998 16-11-1999 25-03-1999 08-10-1997 02-03-1998 04-02-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tensidmischungen

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Tensidmischungen für die Herstellung von festen, schaumkontrollierten Waschmitteln und betrifft Tensidmischungen mit hohen Gehalten an speziell ausgewählten nichtionischen Tensiden und keinen bzw. nur geringen Gehalten an anionischen Tensiden. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung betreffen feste schaumkontrollierte Waschmittel enthaltend derartige Tensidmischungen sowie die Verwendung derartiger Tensidmischungen zur Herstellung von festen, schaumkontrollierten Waschmitteln.

Stand der Technik

Waschmittel für die Haushaltswäsche und die industrielle Wäsche enthalten im allgemeinen anionische Tenside, nichtionische Tenside, Builder sowie zahlreiche organische und anorganische Additive. Die für die Reinigung der Wäsche eingesetzten anionischen Tenside neigen gewöhnlich während des Waschzyklus zur Schaumentwicklung, was sich zum einen negativ auf das Waschergebnis auswirken und zum anderen zum Überlaufen der Waschmaschine führen kann. Es besteht daher ein praktisches Bedürfnis, die Schaumentwicklung während des Waschvorganges zu kontrollieren und insbesondere zu minimieren. Zu diesem Zweck werden Entschäumer oder auch sogenannte Antischaummittel eingesetzt, die zum einen die Entwicklung von Schaum und zum anderen schon entstandenen Schaum reduzieren sollen. Die anionischen Tenside wie Alkylbenzolsulfonate (verkürzt auch als ABS bzw. LAS bekannt) oder Fettalkoholsulfate (verkürzt auch als FAS bekannt) können relativ leicht und zuverlässig mit gewöhnlichen Entschäumern, beispielsweise auf Basis von Paraffinen entschäumt werden. Geeignete Paraffinwachsgemische als Entschäumer werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0309931 A1 beschrieben.

Problematischer erweist sich die Entschäumung bzw. Schaumkontrollierung bei Tensidmischungen mit hohen Gehalten an nichtionischen Tensiden und insbesondere vor allen Dingen dann, wenn als nichtionische Tenside Alkyloligoglucoside auf Basis linearer

Fettalkohole oder verzweigter Oxoalkohole eingesetzt werden. Derartige Tensidmischungen, die sich durch besonders vorteilhafte Löseeigenschaften auszeichnen und daher für den Verbraucher besonders interessant sind, lassen sich bislang nur dann zuverlässig entschäumen, wenn als Entschäumer Silikone eingesetzt werden, die in der Regel auf Trägermaterialien aufgebracht und ggf. mit weiteren entschäumend wirkenden Substanzen ge-coatet werden.

So sind beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0496510 A1 Silikon enthaltende Entschäumer bekannt, wobei auf Stärke als Trägermaterial eine Mischung aus Silikonen und Fettalkoholen, Fettsäuren oder Glycerinmonoester mit speziellen Schmelzpunkten aufgebracht wird. Silikone neigen jedoch aufgrund ihrer klebrigen, öligen Konsistenz zum einen zum zusammenkleben, wodurch unerwünschte Silikonflecken als Rückstand auf der gewaschenen Wäsche auftreten können und zum anderen handelt es sich bei den Silikonen um relativ teure Entschäumer.

Demgemäß besteht ein Bedürfnis nach Tensidmischungen mit hohen Gehalten an nicht-ionischen Tensiden, die Alkyloligoglykoside enthalten, die sich leichter entschäumen lassen, wobei auf Silikone als Entschäumer zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, verzichtet werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat demnach darin bestanden, Tensidmischungen für die Herstellung von festen Waschmitteln mit hohen Gehalten an nichtionischen Tensiden zur Verfügung zu stellen, die trotz der enthaltenen Alkyloligoglykoside bereits mit geringen Mengen an Entschäumern in ihrem Schaum kontrolliert sind. Weiterhin sollte möglichst mit geringen Mengen bzw. auch ohne Silikone als Entschäumer eine gute Schaumkontrolle möglich sein. Selbstverständlich sollten die Tensidmischungen bzw. die darauf basierenden festen Waschmittel die Anforderungen an Waschmittel hinsichtlich Primärwaschkraft erfüllen.

Beschreibung der Erfindung

Beschreibung der Erfindung

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Tensidmischungen für die Herstellung von festen Waschmitteln enthaltend

- A) anionische Tenside in Mengen von 0 bis 6 Gew.-% und
- B) eine nichtionische Tensidmischung in Mengen über 60 Gew.-% - jeweils bezogen auf Gesamttensidmischung -, wobei die nichtionische Tensidmischung enthält
 - a) mindestens ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen und/oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, und

- b) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel (II)



in der x für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^2 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 80 bis 100 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 20 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen sowie ggf.

- c) mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid ausgewählt aus der Gruppe die gebildet wird von
 - c1) Alkoholethoxylaten der Formel (III)



in der y für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R³ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 70 bis 95 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

c2) Alkoholethoxylaten der Formel (IV)



in der z für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R⁴ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 35 bis 55 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 10 bis 20 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 35 bis 45 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

c3) Alkoholethoxylaten der Formel (V)



in der q für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R⁵ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 0 bis 10 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und 40 bis 90 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 bis 30 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen

c4) Fettsäurepolyglykolester der Formel (VI)



in der s für eine Zahl von 1 bis 30, R^6CO für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl steht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft feste schaumkontrollierte Waschmittel enthaltend in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% eine Tensidmischung enthaltend

- A) anionische Tenside in Mengen von 0 bis 6 Gew.-% und
- B) eine nichtionische Tensidmischung in Mengen über 60 Gew.-% - jeweils bezogen auf Gesamttensidmischung -, wobei die nichtionische Tensidmischung enthält
 - a) mindestens ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen und/oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, und

- b) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel (II)



in der x für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^2 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 80 bis 100 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22

Kohlenstoffatomen und 0 bis 20 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen sowie ggf.

- c) mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid ausgewählt aus der Gruppe die gebildet wird von

- c1) Alkoholethoxylaten der Formel (III)



in der y für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^3 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 70 bis 95 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

- c2) Alkoholethoxylaten der Formel (IV)



in der z für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^4 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 35 bis 55 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 10 bis 20 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 35 bis 45 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

- c3) Alkoholethoxylaten der Formel (V)



(V)

in der q für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R⁵ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 0 bis 10 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und 40 bis 90 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 bis 30 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen

c4) Fettsäurepolyglykolester der Formel (VI)



(VI)

in der s für eine Zahl von 1 bis 30, R⁶CO für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁷ für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl steht.

Weiterhin betrifft die vorliegende Anmeldung die Verwendung der Tensidmischung der beschriebenen Art zur Herstellung von festen, schaumkontrollierten Waschmitteln.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Anwesenheit von nichtionischen Tensiden der Formel (II), bei denen es sich vereinfacht um Alkoxylate von langkettigen Alkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen handelt, eine sehr gute Schaumkontrolle insbesondere für die schwierig zu entschäumenden Alkylglykosiden erreicht wird. Besonders gute Ergebnisse werden hinsichtlich Waschleistung und Schaumkontrolle erreicht, wenn zusätzlich weitere nichtionische Tenside eingesetzt werden wie kurzkettigere Alkoholalkoxylate bzw. verzweigte Alkoholalkoxylate und/oder Fettsäurepolyglykolester.

Tensidmischung

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in der erfindungsgemäßen Tensidmischung zwingend nichtionische Tenside in Mengen über 60 Gew.-% bis 100 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 70 bis 98,5 Gew.-%- bezogen auf Gesamttensidgehalt – enthalten. Bei den zu 100 Gew.-% fehlenden Tensiden kann es sich zum einen um anionische Tenside handeln, die in Mengen von 0 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0 bis 1,5 Gew.-% zugegen sind.

Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Vorteilhafterweise werden der Tensidmischung keine anionischen Tenside zugesetzt. In der Tensidmischung bzw. in dem festen Waschmittel können jedoch Verunreinigungen an anionischen Tensiden, eingeschleppt durch die weiteren Bestandteile in untergeordneten Mengen, enthalten sein.

Als weitere fakultative Tenside können in der Tensidmischung kationische, zwitterionische bzw. ampholytische Tenside ad 100 Gew.-% - bezogen auf Tensidmischung- enthalten sein. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere** bzw.

zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladitive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Nichtionische Tensidmischung

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in der erfindungsgemäßen Tensidmischung zwingend die nichtionischen Tenside der Formel (I) und (II) enthalten. Bevorzugt sind noch weitere nichtionische Tenside enthalten, wobei vorzugsweise noch mindestens ein nichtionisches Tensid der Formeln (III) bis (VI) enthalten ist. Darüber hinaus kann die nichtionische Tensidmischung bei Bedarf weitere übliche nichtionische Tenside enthalten, beispielsweise Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle oder auch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise sind die weiteren üblichen nichtionischen Tenside in untergeordneten Mengen, in der Regel bis maximal 40 Gew.-%, vorzugsweise bis maximal 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% - bezogen auf nichtionische Tensidmischung - enthalten.

Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend besteht die nichtionische Tensidmischung ausschließlich aus den nichtionischen Tensiden der Formel (I) und (II).

Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (I) handelt es sich um Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside. Diese stellen bekannte nichtionische Tenside dar, nach den einschlägi-

gen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B.Salka in *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in *SÖFW-Journal Heft* 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cerylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrie-

ben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol oder verzweigten C_{11/15}-Oxoalkoholen mit einem DP von 1 bis 3.

Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (II) handelt es sich um Alkoxylate von Mischungen linearer Alkohole, die zu 70 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 80 bis 100 Gew.-%, Alkohole mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, und zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, lineare Alkohole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders geeignete Alkoholmischungen, die den nichtionischen Tensiden der Formel (II) zugrunde liegen bestehen aus

- 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0 bis 2 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 12 Kohlenstoffatomen;
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 14 Kohlenstoffatomen,
- 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 16 Kohlenstoffatomen;
- 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 70 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 18 Kohlenstoffatomen und
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 22 Kohlenstoffatomen.

Derartige Alkoholmischungen können aus Talg, Palmkernöl oder durch Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese gewonnen werden.

Die beschriebenen Alkoholmischungen haben Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als Block- und/oder Randompolymerisate angelagert. Sofern Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert sind, liegt die Anzahl der angelagerten Mole Propylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Mol und die Anzahl der angelagerten Mole Ethylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 25 Mol, insbesondere im Bereich von 7 bis 25 Mol Ethylenoxid. Ein typisches Beispiel hierfür sind Blockcopolymerisate mit 1 Mol Propylenoxid und 22 Mol Ethylenoxid.

Insbesondere geeignet sind Alkoholethoxylate der Formel (II), die 4 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid (x) im durchschnittlichen Mittel angelagert haben.

Einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend enthalten die nichtionischen Tensidmischungen neben den Alkylpolyglykosiden der Formel (I) und den Alkoholalkoxylaten der Formel (II) zusätzlich mindestens eines der nichtionischen Tenside der Formel (III), (IV), (V) und/oder (VI).

Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (III) (Komponente c1) handelt es sich um Alkoholalkoxylate, die sich von gering verzweigten Alkoholen ableiten. Solche gering verzweigten Alkohole stellen eine Alkoholmischung aus

- | | |
|------------------|---|
| 70 bis 95 Gew.-% | linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und |
| 5 bis 30 Gew.-% | mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und |
| 0 bis 10 Gew.-% | mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus |
| 73 bis 85 Gew.-% | linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und |
| 13 bis 25 Gew.-% | mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und |
| 2 bis 7 Gew.-% | mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen |

dar. Besonders geeignet sind davon solche Alkoholmischungen, in denen der Anteil der methylverzweigten Alkohole mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% der insgesamt vorhandenen verzweigten Alkohole ausmacht. Derartige Alkoholmischungen sind durch eine spezielle, aus dem Stand der Technik bekannte Oxosynthese durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an α -ständige Olefine nach dem

SHOP zugänglich. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® bzw. Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45® bzw. Neodol 91®, 1®, 23®, 25®, 45®.

Insbesondere geeignet sind Alkoholmischungen der beschriebenen Art, die sich von Alkoholen mit insgesamt 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei die Kohlenstoffatome der Verzweigungen in der gesamten Kohlenstoffzahl mitgezählt wurden. Mit anderen Worten steht R^3 in Formel (III) insbesondere für Alkylreste einer Alkoholmischung aus

- 73 bis 85 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und
- 13 bis 25 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und
- 2 bis 7 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen.

Die beschriebenen Alkoholmischungen haben Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als Block- und/oder Randompolymerisate angelagert. Sofern Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert sind, liegt die Anzahl der angelagerten Mole Propylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Mol und die Anzahl der angelagerten Mole Ethylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 25 Mol, insbesondere im Bereich von 7 bis 25 Mol Ethylenoxid. Ein typisches Beispiel hierfür sind Blockcopolymerisate mit 1 Mol Propylenoxid und 22 Mol Ethylenoxid.

Insbesondere geeignet sind Ethylenoxid-Addukte derartiger Alkoholmischungen, wobei die Anzahl angelagerter Mole Ethylenoxid im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 4 bis 12 und besonders bevorzugt von 5 bis 10 liegt, wobei dem Fachmann klar ist, daß es sich hierbei um eine statistische Zahl handelt.

Bei den Alkoholalkoxylaten der Formel (IV) (Komponente c2) handelt es sich um Alkoxylate an stark verzweigten Alkoholmischungen wie sie nach dem klassischen Oxopro-

zeß der Eni bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden, die nicht ausschließlich endständige Doppelbindungen tragen. Bei diesen stark verzweigten Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung von Alkoholen aus

- 35 bis 55 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
- 10 bis 20 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
- 35 bis 45 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Insbesondere geeignet sind solche Alkoholmischungen, die den Alkoxyaten der Formel (IV) zugrundeliegen, in denen der Anteil an verzweigten Alkoholen - bezogen auf Alkoholmischung - insgesamt im Bereich von 50 bis 60 Gew.-% und der Anteil der linearen Alkohole im Bereich von 40 bis 50 Gew.-% liegt.

Derartige Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind die Typen Lial 91®, Lial 111®, Lial 123®, Lial 125®, Lial 145®.

Die beschriebenen Alkoholmischungen haben Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als Block- und/oder Randompolymerisate angelagert. Sofern Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert sind, liegt die Anzahl der angelagerten Mole Propylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Mol und die Anzahl der angelagerten Mole Ethylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 25 Mol, insbesondere im Bereich von 7 bis 25 Mol Ethylenoxid. Ein typisches Beispiel hierfür sind Blockcopolymerisate mit 1 Mol Propylenoxid und 22 Mol Ethylenoxid.

Insbesondere geeignet sind die Ethylenoxid-Addukte derartiger Alkoholmischungen, wobei die Anzahl angelagerter Mole Ethylenoxid im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von

4 bis 12 und besonders bevorzugt von 5 bis 10 liegt, wobei dem Fachmann klar ist, daß es sich hierbei um eine statistische Zahl handelt.

Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (V) (Komponente c3) handelt es sich um Alkoxylate einer Alkoholmischung von kurzkettigeren Fettalkoholen aus

- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen
- 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 85 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und
- 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Derartige Alkoholmischungen sind als Schnitte beispielsweise aus Kokoköl oder durch Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese zugänglich.

Die beschriebenen Alkoholmischungen haben Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als Block- und/oder Randompolymerisate angelagert. Sofern Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert sind, liegt die Anzahl der angelagerten Mole Propylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Mol und die Anzahl der angelagerten Mole Ethylenoxid vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 25 Mol, insbesondere im Bereich von 7 bis 25 Mol Ethylenoxid. Ein typisches Beispiel hierfür sind Blockcopolymerisate mit 1 Mol Propylenoxid und 22 Mol Ethylenoxid.

Insbesondere geeignet sind die Ethylenoxid-Addukte, wobei die Anzahl angelagerter Mole Ethylenoxid im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 4 bis 12, insbesondere von 5 bis 10 liegt, wobei dem Fachmann klar ist, daß es sich hierbei um eine statistische Zahl handelt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich im Rahmen der Erfindung ausgewirkt, wenn die nichtionischen Tenside der Formel (II) und (III) bis (V) den gleichen (statistischen) Ethoxylierungsgrad aufweisen, d.h. x und y bzw. z bzw. q für die gleiche Zahl steht.

Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (VI) (Komponente c4) handelt es sich vorzugsweise um Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 30 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an lineare oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Als besonders wirkungsvoll Entschäumer haben sich nichtionische Tenside der Formel (VI) erwiesen, in der R^6CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^7 für eine Methylgruppe, R für Wasserstoff und s für Zahlen von 10 bis 15 steht. Die geeignetsten alkoxylierten Fettsäureester sind jene, die diese vier Strukturmerkmale vereinigen. Die Herstellung der alkoxylierten Fettsäurealkylester kann in an sich bekannter Weise erfolgen, vorzugsweise durch Alkoxylierung der Fettsäurealkylester in Gegenwart von calciniertem Hydrotalcit.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen die Alkylpolyglykoside der Formel (I) (Komponente a) in einem Gewichtsverhältnis zu den nichtionischen Tensiden der Formel (II) (Komponente b) von 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise von 10 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 2 einzusetzen. Sofern noch ein weiteres nichtionisches Tensid als Komponente c) ausgewählt aus den Komponenten c1) bis c4) enthalten ist, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis der Alkylglykoside (Komponente a) zu den nichtionischen Tensiden (Komponente b+c) im Bereich von 10:1 bis 1: 20, vorzugsweise 5:1 bis 1: 10 und insbesondere 2:1 bis 1:5 beträgt. Das Verhältnis der nichtionischen Tenside der Formel (II) (Komponente b) zu denen der Formeln (III) bis (VI) (Komponente c) ist weitgehend unkritisch und liegt vorteilhafterweise im Bereich von 1: 20 bis 20:1, vorzugsweise im Bereich von 1: 10 bis 1 : 1 und insbesondere im Bereich von 1:8 bis 1: 1,5.

Waschmittel

Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen sind in den festen Waschmitteln in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 25 und insbesondere in Mengen von 15 bis 25 Gew.-% - bezogen auf Waschmittel- enthalten. Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen sind schon an sich im Schaum reduziert im Vergleich zu nur Alkylpolyglykosidhaltigen Waschmitteln, um aber eine gute Schaumkontrolle zu gewährleisten, empfiehlt sich der Zusatz weiterer Entschäumer.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten die Entschäumer - berechnet als Aktivsubstantzgehalt und bezogen auf Waschmittel - vorzugsweise in Gesamtmengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 3 und insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%. Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind als Entschäumer ausschließlich wachsartige Entschäumerverbindungen enthalten. Als „wachsartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die ggf. erfindungsgemäß enthaltenen wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Daneben können selbstverständlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Geeignete **Paraffinwachse** stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus EP 0309931 A1 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraf-

finwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

Geeignete **Bisamide** als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, p-Phenylendiamin und Toluyldiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethyldiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylethylendiamin, Bispalmitoylethylendiamin, Bisstearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethyldiamins.

Geeignete **Carbonsäureester** als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearin-

säure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

Geeignete **Carbonsäuren** als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen.

Geeignete **Fettalkohole** als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Weiterhin können zusätzlich **Dialkylether** als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschie-

dene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone der Formel (VII),



in der R^9 und R^{10} unabhängig voneinander lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 11 bis 25 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung darstellen. Derartige Ketone stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 2553900 OS. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden. Bevorzugt sind Hentriacontanon-16; (R^9 und R^{10} steht für einen Alkylrest mit 15 Kohlenstoffatomen), Tritriacontanon-17 (R^9 und R^{10} steht für einen Alkylrest mit 16 Kohlenstoffatomen), Stearon (Pentatriacontanon-18; R^9 und R^{10} steht für einen Alkylrest mit 17 Kohlenstoffatomen), Heptatriacontanon-19 (R^9 und R^{10} steht für einen Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen), Arachinon (Nonatriacontanon-20; R^9 und R^{10} steht für einen Alkylrest mit 19 Kohlenstoffatomen), Hentetracontanon-21 (R^7 und R^8 steht für einen Alkylrest mit 20 Kohlenstoffatomen) und/oder Behenon (Triatetracontanon-22; R^9 und R^{10} steht für einen Alkylrest mit 21 Kohlenstoffatomen).

Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglykolester der Formel (VIII),

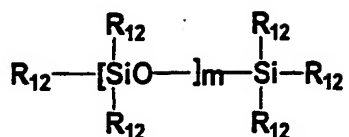


in der $R^{11}CO$ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 0,5 bis 1,5 steht. Derartige Fettsäurepolyethylenglycolester werden vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten, insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Fettsäurepolyethylenglycolester der Formel (VIII), in der $R^{11}CO$ für einen linearen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für die Zahl 1 steht. Besonders geeignet ist mit 1 Mol Ethylenoxid ethoxylierte Laurinsäure. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglycolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonate, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke

in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Entschäumer eine Mischung aus mindestens einem wachsartigen Entschäumer, vorzugsweise ein Paraffinwachs, und einer entschäumenden Silikonverbindung eingesetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind geeignete Silikone übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0496510 A1 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane können eine nahezu lineare Kette aufweisen und sind gemäß folgender Formel (IX) gekennzeichnet,



(IX)

wobei R^{12} unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder einen Arylrest und m für Zahlen im Bereich von 40 bis 1 500 stehen kann. Beispiele für geeignete Substituenten R^{12} sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

Im Rahmen der Erfindung ist es bevorzugt, mit möglichst geringen Mengen an Silikonentschäumern auszukommen, vorzugsweise beträgt der Gehalt an Silikon in den Mischungen mit den wachsartigen Entschäumern - bezogen auf Aktivsubstanzgehalt der Entschäumer - maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise maximal 30 Gew.-%.

Weitere fakultative Waschmittelbestandteile

Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der festen Waschmittel sind anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilikate und amorphe Silikate mit Buildereigenschaften sowie - wo zulässig - auch Phosphate wie Tripolyphosphate zum Einsatz kommen. Die Buildersubstanzen sind vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf Waschmittel - enthalten.

Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende **Zeolith** ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilikat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX[®] (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind **kristalline, schichtförmige Natriumsilikate** der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schicht-

silicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x})\text{O}_{20}$	Montmorillonit
$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Li}_z)\text{O}_{20}$	Hectorit
$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Al}_z)\text{O}_{20}$	Saponit

mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A1 und EP 0028432 A1 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch **amorphe Natriumsilikate** mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt

sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 4400024 A1 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und über-trocknete röntgenamorphe Silikate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten **Phosphate** als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren **Polycarbonsäuren**, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind **Dextrine**, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkata-

lysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB 9419091 A1 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0232202 A1, EP 0427349 A1, EP 0472042 A1 und EP 0542496 A1 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 19600018 A1. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP 0150930 A1 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Geeignete **polymere Polycarboxylate** sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind **Polyacetale**, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt in den erfindungsgemäßen Waschmitteln an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und

insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als **Bleichaktivatoren** können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 19616693 A1 und DE 19616767 A1 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0525239 A1 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucanolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 19616769 A1 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 4443177 A1 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0446982 B1 und EP 0453 003 B1 be-

kannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und

zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Ortho-

borsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethyl-cellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als **optische Aufheller** Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Als schmutzabweisende Polymere („soil repellants“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Pat-chouly-, Rosen-

oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Falls gewünscht können die erfindungsgemäßen Waschmittel noch **anorganische Salze** als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 40, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Herstellung

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten oder Tabletten hergestellt bzw. eingesetzt werden. Zur Herstellung solcher Mittel sind die entsprechenden, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, geeignet. Bevorzugt werden die Mittel dadurch hergestellt, daß verschiedene teilchenförmige Komponenten, die Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, miteinander vermischt werden.

Dabei können die teilchenförmigen Komponenten durch Sprühtrocknung, einfaches Mischen oder komplexe Granulationsverfahren, beispielsweise Wirbelschichtgranulation, hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei insbesondere, daß mindestens eine tensidhaltige Komponente durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird. Weiter kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn wäßrige Zubereitungen des Alkalisilikats und des Alkalicarbonats gemeinsam mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen in einer Trockeneinrichtung versprüht werden, wobei gleichzeitig mit der Trocknung eine Granulation stattfinden kann.

Bei der Trockeneinrichtung, in die die wäßrige Zubereitung versprüht wird, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln. In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Trocknung als **Sprühtrocknung** in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die wäßrigen Zubereitungen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. Die Anmelderin beschreibt eine Ausführungsform der Sprühtrocknung mit überhitztem Wasserdampf in einer Reihe veröffentlichter Druckschriften. Das dort offenbarte Arbeitsprinzip wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Verwiesen wird hier insbesondere auf die nachfolgenden Druckschriften: **DE 4030688 A1** sowie die weiterführenden Veröffentlichungen gemäß **DE 4204035 A1**; **DE 4204090 A1**; **DE 4206050 A1**; **DE 4206521 A1**; **DE 4206495 A1**; **DE 4208773 A1**; **DE 4209432 A1** und **DE 4234376 A1**.

In einer anderen, insbesondere wenn Mittel hoher Schüttdichte erhalten werden sollen, bevorzugten Variante werden die Gemische anschließend einem Kompaktierungsschritt unterworfen, wobei weitere Inhaltsstoffe den Mitteln erst nach dem Kompaktierungsschritt zugemischt werden. Die Kompaktierung der Inhaltsstoffe findet in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Preßagglomerationsverfahren statt. Der Preßagglomerationsvorgang, dem das feste Vorgemisch (getrocknetes Basiswaschmittel) unterworfen wird, kann dabei in verschiedenen Apparaten realisiert werden. Je nach dem Typ des verwendeten Agglomerators werden unterschiedliche Preßagglomerationsverfahren unterschieden. Die vier häufigsten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Preßagglomerationsverfahren sind dabei die Extrusion, das Walzenpressen bzw. -kompaktieren, das Lochpressen (Pelletieren) und das Tablettieren, so daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationsvorgänge Extrusions-, Walzenkompaktierungs-, Pelletierungs- oder Tablettierungsvorgänge sind.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß das Vorgemisch unter Druck verdichtet und plastifiziert wird und die einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren (bei der Tablettierung mit Einschränkungen) lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen.

In allen Verfahren kann als Hilfsmittel zur Verdichtung ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden. Dabei soll jedoch klargelegt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130 °C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Der eigentliche Verdichtungsprozeß erfolgt dabei vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Tempe-

turen ausgesetzt ist. In bevorzugten Preßagglomerationsverfahren weisen die Arbeitswerkzeuge des Preßagglomerators (die Schnecke(n) des Extruders, die Walze(n) des Walzenkompaktors sowie die Preßwalze(n) der Pelletpresse) eine Temperatur von maximal 150 °C, vorzugsweise maximal 100 °C und insbesondere maximal 75 °C auf und die Verfahrenstemperatur liegt bei 30 °C und insbesondere maximal 20 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Preßagglomeratoren maximal 2 Minuten und liegt insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

Bevorzugte **Bindemittel**, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12 000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 4 000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykoether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2 000 und 12 000, vorteilhafterweise um 4 000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3 500 und oberhalb 5 000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4 000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Poly-ethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3 500 und 5 000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei

Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß. Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3 000 und 30 000, beispielsweise um 10 000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 90 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 85 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen - vor allem im Extrusionsverfahren - von 40 bis 80 °C, beispielsweise bis 70 °C, besonders vorteilhaft sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Waschmittel mittels einer **Extrusion** hergestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP 0486592 B1 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 93/02176 und WO 94/09111 bzw. WO 98/12299 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere. Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. Vorzugsweise wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf

auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vormisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strang-schnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei vorzugsweise im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, ist anschließend möglich, aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niederdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Tempe-

atureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch mittels einer **Walzenkompaktierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glättwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Waschmittelteilchen vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen. Hierbei ist es weiter bevorzugt, daß die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der glatten oder mit Vertiefungen von definierter Form versehenen Walzen maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann auch mittels einer **Pelletierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert.

Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrice denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE 3816842 A1** beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Preßrollen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen.

Ein weiteres Preßagglomerationsverfahren, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittel eingesetzt werden kann, ist die **Tablettierung**. Aufgrund der Größe der hergestellten Formkörper kann es bei der Tablettierung sinnvoll sein, zusätzlich zum oben beschriebenen Bindemittel übliche Desintegrationshilfsmittel, beispielsweise Cellulose und ihre Derivate, insbesondere in vergrößerter Form, oder quervernetztes PVP zuzusetzen, die die Desintegration der Preßlinge in der Waschflotte erleichtern. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter

erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Waschmitteltabletten beinhalten im allgemeinen ein Sprengmittel, welches die schnelle Auflösung der Tablette bzw. den schnellen Zerfall der Tablette in der wäßrigen Flotte bewirken soll. In diesem Zusammenhang wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldungen **DE 19709991 A1** und **DE 19710254 A1** verwiesen, in welchen bevorzugte Sprengmittelgranulate auf Cellulose-Basis beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel zeichnen sich durch ein zuverlässig kontrolliertes Schäumverhalten aus, auch bei den besonders schwierig zu entschäumenden Waschmitteln mit hohen Anteilen an nichtionischen Tensiden. Die festen Waschmittel können auch ohne Zusatz von Silikonen in ihrem Schaum kontrolliert werden, meist nur durch Zusatz von wachsartigen Entschäumern, die erheblich preisgünstiger sind, vor allem da sie auch nur in relativ geringen Mengen eingesetzt werden müssen. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, scheint für diesen Effekt die Anwesenheit der linearen nichtionischen Tenside der Formel (II) wesentlich zu sein.

Beispiele

Die Pulverwaschmittel wurden hinsichtlich des Schaumverhaltens untersucht. Dazu wurde in einer Miele-Waschmaschine (Miele W 918) 3, 5 kg Standardwäsche bei einer Temperatur von 90 °C in einem Vollwaschgang gewaschen. 75 g der Testrezepturen in Tabelle 1 wurden unmittelbar vor dem Waschen in der Einspülkammer vorgelegt. Der während des Waschvorgangs entstandene Schaum wurde beobachtet und alle 10 Minuten gemessen, die maximale Schaumhöhe wurde mit Noten bewertet. Es wurden folgende Noten vergeben:

- 0 = kein Schaum sichtbar
- 1 = Schaum füllt $\frac{1}{4}$ des Bullauges
- 2 = Schaum füllt die $\frac{1}{2}$ des Bullauges
- 3 = Schaum füllt $\frac{3}{4}$ des Bullauges
- 4 = gesamtes Bullauge ist mit Schaum gefüllt
- 5 = Schaum ist im Inneren der Dosierkammer
- 6 = Schaum ist sichtbar in der Dosierkammer
- 7 = Maschine schäumt über

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Beispiele 1 bis 9 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V4 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1
Schaumverhalten von Pulverwaschmitteln

Zusammensetzung	1	2	3	4	5	V1	V2
Alkylglucosid, Basis C _{12/14} -Kokosalkohol	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
C _{16/18} -Talgalkohol+7EO	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	-	-
C _{12/14} -Kokosalkohol+7EO	6,0	6,0	-	5,0	-	7,0	-
Lial ® 125 +7EO ¹	-	-	6,0	-	5,0	-	7,0
Dodecylbenzolsulfonat,Natriumsalz	-	-	-	-	-	-	-
Natriumcarbonat	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Zeolith NaX	-	-	-	-	-	-	-

Tripolyphosphat	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Sokalan CP 5	-	-	-	-	-	0	0
Entschäumer ²	3,0	4,0	6,0	2,0	4,0	5,0	6,0
Natriumsulfat	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Schaumnote	2	1	2	1	2	2	5

- (1) Lial® 125 ist eine C₁₁₋₁₅ Alkoholmischung aus 43,5 Gew.-% gesättigten linearen Alkoholen, 15,5 Gew.-% methylverzweigten Alkoholen und 41 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 C-Atomen verzweigten Alkoholen.
- (2) 10 Gew.-% Silicon-Paraffinwachs Gemisch auf 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 30 Gew.-% Natriumsulfat als Träger

Fortsetzung Tabelle 1

Schaumverhalten von Pulverwaschmitteln

Zusammensetzung	5	7	8	9	V3	V4
Alkylglucosid, Basis C _{12/14} -Kokosalkohol	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
C _{16/18} -Talgalkohol+7EO	2,0	2,0	6,0	6,0	-	-
C _{12/14} -Kokosalkohol+7EO	14,0	-	10,0	-	16,0	-
Lial ® 125 +7EO ¹	-	14,0	-	10,0	-	16,0
Dodecylbenzolsulfonat,Natriumsalz	-	-	-	-	-	-
Natriumcarbonat	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Zeolith NaX	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Tripolyphosphat	-	-	-	-	-	-
Sokalan CP 5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Entschäumer ²	4,0	6,0	3,0	4,0	6,0	6,0
Natriumsulfat	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Schaumnote	3	3	2	2	3	7

- (1) Lial® 125 ist eine C₁₁₋₁₅ Alkoholmischung aus 43,5 Gew.-% gesättigten linearen Alkoholen, 15,5 Gew.-% methylverzweigten Alkoholen und 41 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 C-Atomen verzweigten Alkoholen.
- (2) 10 Gew.-% Silicon-Paraffinwachs Gemisch auf 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 30 Gew.-% Natriumsulfat als Träger

Tabelle 1 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Beispiele mit C_{16/18}-Kokosalkohol+7EO und Alkylglucosid sowohl bei Anwesenheit linearer Alkoholethoxylate wie C_{12/14}-Kokosalkohol+7EO (Bsp. 1, 2, 4 zu V1) als auch bei stark verzweigten Alkoholethoxylaten (Bsp. 3, 5 zu V2) in phosphathaltigen als auch in Zeolith-haltigen Waschmitteln (Bsp. 6, 8 zu V3 bzw. Bsp. 7, 9 zu V4) bei geringeren Entschäumermengen gleiche oder bessere Schaumnoten bzw. bei gleichen Entschäumermengen stets bessere Schaumnoten erreichen.

Patentansprüche

1. Tensidmischungen für die Herstellung von festen Waschmitteln enthaltend

- A) anionische Tenside in Mengen von 0 bis 6 Gew.-% und
- B) eine nichtionische Tensidmischung in Mengen über 60 Gew.-% - jeweils bezogen auf Gesamttensidmischung -, wobei die nichtionische Tensidmischung enthält

- a) mindestens ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen und/oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, und

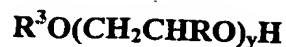
- b) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel (II)



in der x für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^2 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 80 bis 100 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 20 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen sowie ggf.

- c) mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid ausgewählt aus der Gruppe die gebildet wird von

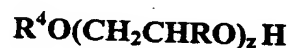
- c1) Alkoholethoxylaten der Formel (III)



(III)

in der y für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^3 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 70 bis 95 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

c2) Alkoholethoxylaten der Formel (IV)



(IV)

in der z für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^4 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 35 bis 55 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 10 bis 20 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 35 bis 45 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

c3) Alkoholethoxylaten der Formel (V)



(V)

in der q für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^5 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 0 bis 10 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und 40 bis 90 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 bis 30 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen

c4) Fettsäurepolyglykolester der Formel (VI)



in der s für eine Zahl von 1 bis 30, R^6CO für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl steht.

2. Tensidmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (II) enthalten, in der R^2 für einen Alkylrest steht, der sich ableitet von einer Alkoholmischung aus

0 bis 2 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 12 Kohlenstoffatomen,
 3 bis 8 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 14 Kohlenstoffatomen,
 25 bis 35 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 16 Kohlenstoffatomen,
 60 bis 70 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 18 Kohlenstoffatomen und
 0 bis 2 Gew.-% linearen gesättigten Alkoholen mit 22 Kohlenstoffatomen.

3. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (II) enthalten, in der R für Wasserstoff und x für eine Zahl von 4 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10, steht.

4. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (III) enthalten, in der R^3 für einen Alkylrest steht, der sich ableitet von einer Alkoholmischung aus

73 bis 85 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
 13 bis 25 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und

- 2 bis 7 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.
5. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (III) enthalten, in der R^3 für Alkylreste steht von einer Alkoholmischung aus
- 73 bis 85 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und
- 13 bis 25 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und
- 2 bis 7 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen.
6. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (III) enthalten, in der R für Wasserstoff und y für eine Zahl im Bereich von 4 bis 12, vorzugsweise von 5 bis 10, steht.
7. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (IV) enthalten, in der R^4 für einen Alkylrest steht, der sich ableitet von einer Alkoholmischung aus 50 bis 60 Gew.-% verzweigten Alkoholen und 40 bis 50 Gew.-% linearen Alkoholen – bezogen auf Alkoholmischung-.
-
8. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (IV) enthalten, in der R für Wasserstoff und z für eine Zahl im Bereich von 4 bis 12, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10, steht.
9. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (V) enthalten, in der R^5 für einen Alkylrest steht, der sich ableitet von einer Alkoholmischung aus

- 0 bis 5 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 55 bis 85 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und
- 10 bis 25 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen.
10. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (V) enthalten, in der R für Wasserstoff und q für eine Zahl im Bereich von 4 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10, steht.
11. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside der Formel (VI) enthalten, in der R⁶CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁷ für eine Methylgruppe, R für Wasserstoff und s für Zahlen von 10 bis 15 steht.
12. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkylpolyglykoside der Formel (I) und die nichtionischen Tenside der Formel (II) in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 2, enthalten.
13. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkylpolyglykoside der Formel (I) zu den nichtionischen Tensiden der Formel (II) + (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 10 und insbesondere 2:1 bis 1:5, enthalten.
14. Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie die nichtionischen Tenside der Formel (II) zu den nichtionischen Tensiden der Formel (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) in einem Gewichtsverhältnis

von 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 1 und insbesondere 1 : 8 bis 1 : 1,5, enthalten.

15. Feste schaumkontrollierte Waschmittel enthaltend in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% - bezogen auf Waschmittel- eine Tensidmischung enthaltend

- A) anionische Tenside in Mengen von 0 bis 6 Gew.-% und
- B) eine nichtionische Tensidmischung in Mengen über 60 Gew.-%- Gew.-% jeweils bezogen auf Gesamttensidmischung-, wobei die nichtionische Tensidmischung enthält

a) mindestens ein Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen und/oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, und

b) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel (II)



in der x für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R^2 für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 80 bis 100 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 20 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen sowie ggf.

c) mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid ausgewählt aus der Gruppe die gebildet wird von

cl) Alkoholethoxylaten der Formel (III)



(III)

in der y für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R³ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 70 bis 95 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 5 bis 30 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

c2) Alkoholethoxylaten der Formel (IV)



(IV)

in der z für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R⁴ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 35 bis 55 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 10 bis 20 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 35 bis 45 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

c3) Alkoholethoxylaten der Formel (V)



(V)

in der q für eine Zahl von 1 bis 30, R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und R⁵ für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 0 bis 10 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und 40 bis 90 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten

Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 bis 30 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen

c4) Fettsäurepolyglykolester der Formel (VI)



in der s für eine Zahl von 1 bis 20, R^6CO für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R für Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl steht.

16. Feste Waschmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Entschäumer in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% - berechnet als Aktivsubstanzgehalt und bezogen auf Waschmittel - enthalten.
 17. Feste Waschmittel nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung enthalten.
 18. Feste Waschmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung und eine entschäumende Silikonverbindung enthalten.
 19. Feste Waschmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten oder Tabletten vorliegen.
-
20. Verwendung von Tensidmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von festen, schaumkontrollierten Waschmitteln.

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 3 SEP 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 4



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts C 2066 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08922	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 22/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C11D1/825		
Anmelder COGNIS DEUTSCHLAND GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 04/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Miller, B Tel. Nr. +49 89 2399 8540 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-46 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-20 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08922

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

Das Dokument **EP-A-0 474 915 (D1)** wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand des Anspruchs 1 angesehen. Es offenbart (Anspruch 1) schwachschäumende, flüssige oder pulverförmige Maschinenwaschmittel enthaltend

- a) 3 bis 30 % Alkylpolyglycosid
- b) 3 bis 30 % Fettalkoholoxethylat
- c) 5 bis 30 % Seife und
- d) 0 bis 5 % andere Tenside

wobei das Alkylpolyglycosid eine Mischung aus mindestens 2 Komponenten darstellt.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich daher von diesem bekannten Waschmittel dadurch, daß die vorgestellte Tensidzusammensetzung neben einem Alkylpolyglycosid eine Mischung aus mindestens zwei nichtionischen Tensiden (Alkylalkoxylate) gemäß den Formeln II und III und/oder IV und/oder V und/oder VI enthält.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit neu (Artikel 33 (2) PCT).

2. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

- 2.1. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, Tensidmischungen für die Herstellung von festen Waschmitteln mit hohen Gehalten an nichtionischen Tensiden zur Verfügung zu stellen, die trotz der enthaltenen Alkyloligoglykoside bereits mit geringen Mengen an Entschäumern in ihrem Schaum kontrolliert sind. Weiterhin sollte möglichst mit geringen Mengen bzw. auch ohne Silikone als Entschäumer eine gute Schaumkontrolle möglich sein (Seite 2).

Die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht aus den folgenden Gründen auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT):

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Wie die Beispiele auf den Seiten 44-46 der vorliegenden Anmeldung belegen, wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Anwesenheit von nichtionischen Tensiden der Formel (II), bei denen es sich vereinfacht um Alkoxylate von langkettigen Alkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen handelt, eine sehr gute Schaumkontrolle insbesondere für die schwierig zu entschäumenden Alkylglykosiden erreicht wird, wenn zusätzlich weitere nichtionische Tenside eingesetzt werden wie kurzkettigere Alkoholalkoxylate bzw. verzweigte Alkoholalkoxylate und/oder Fettsäurepolyglykolester (Tenside der Formeln (II)-(VI)).

Damit löst die vorliegende Anmeldung das bereits in D1 angesprochene Problem auf eine gegenüber D1 neue und überraschende Art und Weise.

Der Einsatz derartiger Tensidmischungen und die damit erzielbaren guten Schaumeigenschaften sind weder aus den anderen im Recherchenbericht zitierten Dokumenten bekannt, noch werden diese durch die weiteren zitierten Dokumente nahegelegt.

Der Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 1 erfüllt damit die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

- 2.2. Die Ansprüche 2-14 und 20 sind vom Anspruch 1 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.
- 2.3. Für die in den Ansprüchen 15-19 vorgestellten Waschmittel gilt die gleiche Argumentation wie für die in den Ansprüchen 1-14 vorgestellten Tensidmischungen. Folglich erfüllen die Ansprüche 15-19 ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

3. Industrielle Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Die Ansprüche 1-20 erfüllen das in Artikel 33(4) PCT genannte Kriterium, weil die vorliegende Erfindung im Waschmittelsektor gewerblich anwendbar ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference C 2066 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08922	International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date (day/month/year) 22 September 1999 (22.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 1/825		
Applicant COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 04 April 2001 (04.04.01)	Date of completion of this report 30 August 2001 (30.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-46, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08922

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. **Novelty** (PCT Article 33(2))

Document **EP-A-0 474 915** (D1) is considered the prior art closest to the subject matter of Claim 1. It discloses (Claim 1) low-foam, liquid or powdered machine detergents containing:

- a) 3 to 30% alkyl polyglycoside
- b) 3 to 30% fatty alcohol ethoxylate
- c) 5 to 30% soap, and
- d) 0 to 5% other surfactants,

wherein the alkyl polyglycoside is a mixture of at least two components.

The subject matter of Claim 1 differs therefore from this known detergent in that the surfactant composition in question contains, in addition to an alkyl polyglycoside, a mixture of at least two non-ionic surfactants (alkyl alkoxylates) as per the formulas II and III and/or IV and/or V and/or VI.

The subject matter of Claim 1 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

2. **Inventive step** (PCT Article 33(3))

2.1 The problem addressed by the present invention can

THIS PAGE BLANK (USPTO)

be considered that of providing surfactant mixtures for the production of solid detergents with a high quantity of non-ionic surfactants whose foaming can already be controlled by small quantities of antifoaming agents, despite the alkyl oligoglycosides they contain. Furthermore, good foam control should also be possible with as small as possible a quantity of anti-foaming agents or even without the use of silicones as anti-foaming agents (page 2).

The solution to this problem proposed in Claim 1 of the present application involves an inventive step for the following reasons (PCT Article 33(3)):

As the examples on pages 44-46 of the present application show, it was found, surprisingly, that in the presence of non-ionic surfactants of the formula (II), which are simply alkoxylates of long-chain alcohols with 16 to 18 carbon atoms, very good foam control is achieved in particular for alkyl glycosides which are difficult to defoam if further non-ionic surfactants are additionally used, such as short-chain alcohol alkoxylates or branched alcohol alkoxylates and/or fatty acid polyglycol esters (surfactants of the formulas (II)-(VI)).

Thus, the present application solves the problem already discussed in D1 in a manner that is novel and surprising with respect to D1.

The use of such surfactant mixtures and the good foaming properties achieved thereby are neither known nor obvious from the other international search report citations.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The subject matter of the present Claim 1 therefore meets the requirements of PCT Article 33(3).

2.2 Claims 2-14 and 20 are dependent on Claim 1 and therefore likewise meet the PCT novelty and inventive step requirements.

2.3 The same arguments apply to the washing agents in Claims 15-19 as to the surfactant mixtures in Claims 1-14. It follows that Claims 15-19 likewise meet the PCT novelty and inventive step requirements.

3. **Industrial applicability** (PCT Article 33(4))
Claims 1-20 satisfy the criterion of PCT Article 33(4) because the present invention is industrially applicable in the field of detergents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)
